

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207106

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

---

(51)Int.Cl.

C08L 51/00

B32B 27/30

C08J 5/18

---

(21)Application number : 06-308004 (71)Applicant : ROEHM GMBH

(22)Date of filing : 12.12.1994 (72)Inventor : GEPPERT BARBARA  
NUMRICH UWE

---

(30)Priority

Priority number : 93 9319153 Priority date : 14.12.1993 Priority country : DE

---

(54) WEATHERABLE TRANSPARENT FILM AND MOLDED ARTICLE COATED THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject film consisting of a flocculated hard phase comprising methyl methacrylate or the like, a tough phase dispersed in the hard phase comprising a low alkyl acrylate and a water-soluble component in a specific ratio, which can be suitably used for the lamination of individual molded articles and is free from generating peeling and air bubbles.

CONSTITUTION: The objective film consists of (A) 10-90 wt.% of a flocculated hard phase comprising a polymer unit of an ethylenically unsaturated radical polymerizable monomer comprising methyl methacrylate or a mixture of methyl methacrylate and up to 20 wt.% of an n-alkylacrylate of a 1-4C alkyl having a glass temp. of 70° C or higher and wherein the remaining part has an ultraviolet absorbing group in such an amt. that a film layer absorbs at least 90% of ultraviolet rays with a wavelength of 290-370 nm, (B) 90-10 wt.% of a tough phase consisting of 80 wt.% or more of a lower alkyl acrylate with a glass temp. of below -10° C and a particle size of below 130 nm and 0.5-5 wt.% of a crosslinking monomer having a plurality of ethylenically unsaturated radical polymerizable groups and (C) 0.05 wt.% or less of a water-soluble component.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207106

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/00	L K Q			
B 3 2 B 27/30		A 8115-4F		
C 0 8 J 5/18	C E Y	9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-308004	(71) 出願人	390009128 レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国ダルムシュタット キル シエンアレー 17-21
(22) 出願日	平成6年(1994)12月12日	(72) 発明者	バーバラ ゲッペルト ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン シ ェーンベルクシュトラッセ 75
(31) 優先権主張番号	G 9 3 1 9 1 5 3. 7	(72) 発明者	ウヴェ ヌームリッヒ ドイツ連邦共和国 ヴァイターシュタット ズデーテンシュトラッセ 1
(32) 優先日	1993年12月14日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 耐候性透明フィルム及び該耐候性透明フィルムで被覆された成形体

(57) 【要約】

【目的】 固体成形体の貼合せに适当である、長時間の耐候試験後にも剥離又は気泡形成を生じない耐候性透明フィルム及び該耐候性透明フィルムで被覆された成形体。

【構成】 上記フィルムの耐衝撃性プラスチックの硬質相が、メチルメタクリレートもしくは該メチルメタクリレートとn-アルキルアクリレート最大20重量%との混合物からなり、かつ、残りの部分が、フィルム層が290～370nmの波長の入射紫外線の少なくとも98%を吸収する程度の量での、紫外線吸収基を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性モノマーの重合単位からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A) 70℃を超えるガラス温度を有する凝集硬質相 10～90 重量%、

B) 硬質相中に分散された、-10℃未満のガラス温度、130nm 未満の靱性相の平均粒度及び 0.2 未満の靱性相粒度の不均質度を有する、低級アルキルアクリレート少なくとも 80 重量% (B に対して) 及び、2 個もしくはそれ以上のエチレン性不飽和ラジカル重合性基を有する架橋モノマー 0.5～5 重量% 及び場合によつては別の常用のエチレン性不飽和ラジカル (共) 重合性脂肪族モノマーからなる靱性相 90～10 重量%、

C) 水溶性成分 0.05 重量% 以下

を含有し、この場合、硬質相の少なくとも 15 重量% は、靱性相と共役結合している、耐衝撃性透明プラスチックからなる厚さ 0.05～1mm の耐候性透明フィルムにおいて、硬質相 A が、メチルメタクリレートもしくは該メチルメタクリレートとアルキル基中に炭素原子 1～4 個を有する n-アルキルアクリレート最大 20 重量% (A に対して) との混合物からなり、かつ、残りの部分が、フィルム層が 290～370nm の波長の入射紫外線の少なくとも 98% を吸収する程度の量での紫外線吸収基を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性モノマーの重合単位からなることを特徴とする、耐候性透明フィルム。

【請求項 2】 靱性相が、架橋モノマーとしてグラフト架橋剤又は、3 個もしくはそれ以上のエチレン性不飽和ラジカル重合性基を有する架橋モノマーを有する、請求項 1 記載のフィルム。

【請求項 3】 フィルムの表面上に、強く架橋したプラスチックからなる耐引掻性層が配置されている、請求項 1 又は 2 記載のフィルム。

【請求項 4】 フィルムの表面が、少なくとも部分的に拡水層で被覆されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 5】 拡水層が、水溶性固体からなる層で被覆されている、請求項 4 記載のフィルム。

【請求項 6】 耐候性被覆された成形体において、固体基体及び該固体基体の表面の少なくとも一部分に、付着させて配置された、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のフィルムを有していることを特徴とする、耐候性透明フィルムで被覆された成形体。

【請求項 7】 フィルムが、熱により貼合されている、請求項 6 記載の被覆された成形体。

【請求項 8】 フィルムが感圧接着剤層によって基体上に貼合されている、請求項 6 記載の被覆された成形体。

【請求項 9】 固体基体がフィルム層の範囲内で反射防止表面を有している、請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項に記載の被覆された成形体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線及び風化作用の影響からの固体成形体の保護のための該固体成形体の貼合せに相当である耐候性透明プラスチックフィルムに関する。さらに本発明は、該耐候性透明フィルムで被覆された成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 風化作用に敏感かつ紫外線に敏感である材料からなる成形体に、その表面の保護のために保護被覆層を備えさせることは、一般に公知である。通常、この種の被覆層は、本来は特に耐候性であるプラスチック及び該プラスチック中に含有されている紫外線吸収剤を含有している。

【0003】 風化作用に敏感かつ紫外線に敏感な材料の例は、ビスフェノール A-ポリカーボネートである。該材料は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1694237 号明細書によればポリメチルメタクリレート (PMMA) からなるラッカー層及び紫外線吸収剤で保護されている。ラッカー被覆技術は、この技術が、被覆装置及び乾燥装置並びにラッカーから蒸発した有機溶剤を回収するための装置を必要とするという欠点を有している。例えば連続的に押し出されるポリカーボネートからなる帯状物を「インライン」被覆するために、このようなラッカー塗装装置を押出装置の後ろに直接配置することによって、しばしば問題が生じる。ラッカー塗装装置は通常、押し出された帯状物の形状寸法に正確に適合されていなければならない、その結果、他の押出異形成材に移行する場合には、サイジング装置を含めた押出ダイばかりではなく付加的にラッカー塗装装置もまた交換しなければならない。従って、押し出されたポリカーボネート異形成材の保護ラッカー塗装は、通常行なうことはできなかった。

【0004】 紫外線保護層を生じさせるための他の方法は、紫外線吸収剤を含有する被覆層と一緒のプラスチック帯状物の同時押出である。同時押出ダイ及び、同時押出層を生じさせるための 1 個もしくはそれ以上の付加的な押出機が必要とされる。ドイツ連邦共和国特許第 3244953 号明細書によれば、揮発性紫外線吸収剤の損失を回避するために、2 つの被覆層が必要とされる。難揮発性紫外線吸収剤、特に重合体結合した紫外線吸収剤を使用することは、有利である。全ての同時押出方法の場合には、所望される僅かな厚さ及び高い均一性の保護層を得ることは困難である。既に、満足しうる同時押出層を生じさせるための種々の複雑な測定装置及び制御装置は開発されている。

【0005】 ラッカー塗装されたかもしくは同時押出された、その中に均一に分布されたかもしくは重合体結合した紫外線吸収剤を含有している耐衝撃性改質された PMMA からなる被覆層を有するポリカーボネートプラスチック成形体は、欧州特許第 368094 号明細書から公知である。

【0006】ラッカー塗装及び同時押出の場合に生じる問題点は、紫外線を吸収する耐候性フィルムが別個に製造され、かつ、保護すべき基体の上に貼合される場合には回避することができる。このような方法は、欧州特許出願公開第569878号明細書に記載されている。フィルムの別個の製造及び引き続いての貼合せは、適当な作業工程を必要とするけれど、技術的に完璧な不変の被覆性の性質の保証及びより大きな形の自由度は、同時押出と比較して、耐候保護フィルムのための市場が拡大されたという疑う余地のない利点を有している。

【0007】欧州特許第203487号明細書には、ポリカーボネートと、メチルメタクリレート及び、例えばポリカーボネート板に対して同価値である紫外線保護層としての紫外線吸収基を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性モノマーからの共重合体とからの重合体混合物からなるラッカー、同時押出層及び貼合せフィルムが記載されている。この特別な重合体混合物によって、ポリカーボネートへの改善された接着は達成される。

【0008】同様に、紫外線保護被覆剤としての貼合せフィルムの使用は、欠点とに結び付いている。貼合せフィルムを、ラッカー塗装されたかもしくは同時押出された被覆と同様に持続的に基体と結合させることは、困難である。このことは、熱及び圧力の使用下で固体基体の表面上に施されている熱により貼合されたフィルム並びに、感圧接着剤層を用いて固定されたフィルムにあてはまる。この両方の場合には、しばしば比較的長い風化作用後に、同時の機械的負荷の場合には強化されて、剥離現象が生じ、この剥離現象は、多くの場合には端縁から発生しかつ徐々に拡大して表面内へと進行する。なかでも気泡形成は望ましくなく、それというのも、この気泡形成が目で見た外観を著しく損なうからである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、公知の貼合せフィルムの欠点を有していない、紫外線保護作用を有する耐候性透明貼合せフィルム及び該フィルムを備えた成形体を提供することである。透明度が衝撃及び衝突による負荷下並びに湿度の作用の場合にも維持されること、並びに、貼合されたフィルムが基体へのその良好な接着を長期の風化後にも維持することが重要である。

【0010】特許請求の範囲の上位概念に記載された特徴を有する、白化きずのないプラスチックフィルムは、既にドイツ連邦共和国特許第3842796号明細書から公知である。二相構造の他に靱性相粒子の僅かな大きさ及びその架橋結合の種類、粒度の高い均一性、硬質相と靱性相との化学結合並びに水溶性成分の低い含量は、該フィルムの有利な性質にとって本質的なことである。このようなフィルムに紫外線吸収剤を備えさせることは、この文献には記載されていない。

【0011】

【課題を解決するための手段】従って、この種のフィルムを用いた貼合せの接着強度は本質的に、紫外線吸収剤が該フィルム中に含有されていることに依存していることが判明した。貼合せフィルムの持続しかつ耐候性である接着は、耐衝撃性プラスチックの硬質相が、メチルメタクリレートもしくはメチルメタクリレートとアルキル基中に炭素原子1~4個を有するn-アルキルアクリレート最大20重量%との混合物からなり、かつ、残りの部分が、フィルム層が290~370nmの波長の入射紫外線の少なくとも98%を吸収する程度の量で紫外線を吸収する基を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性モノマーの重合単位からなる場合に達成されることが見出された。

【0012】上記フィルムと貼合された、PVCからなる装飾フィルムは、10000~15000時間のキセノン灯耐候試験の後に変化を示さず、かつ20000時間後にも気泡形成及び端縁の剥離を示さなかった。

【0013】本発明によるフィルムで保護することができる典型的な紫外線に敏感かつ風化作用に敏感である支持体は、プラスチックからなる成形体、例えばビスフェノール-A-ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレンもしくはセルロースエステルからなる板、フィルム、中空板又は他の異形成材であり、かつさらに複合構造体、例えば反射防止フィルムもしくは被膜である。高級木材、織物、場合によっては印刷された紙及び厚紙の表面又は金属の表面も、本発明によるフィルムで保護することができる。同時に、場合によっては使用される、フィルムを支持体上に備え付けるための接着剤層は、輻射線による分解から保護される。このような層は、着色剤もしくは顔料含有によってか又は裏面に印刷された図柄によって、同時に、該支持体の表面を着色仕上げもしくは装飾仕上げするのに使用することができる。

【0014】

【作用】

耐衝撃性プラスチックの構成及び製造

ドイツ連邦共和国特許第3842796号明細書による貼合せフィルム中には含有されていない本質的な成分として、硬質相プラスチックの構成に、紫外線吸収基を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性モノマーの単位は関与している。この種の典型的なモノマーは、290~370nmの波長範囲内での高い吸収率を有する基を含有している。クロロホルム中の溶液の厚さ5mmの層の形でその紫外線吸収率(分光分析法による品質)が濃度0.002重量%で少なくとも10%であるモノマーは、有利である。例えば2-ヒドロキシベンゾフェノンの誘導体、ヒドロキシアセトフェノンの誘導体、シアノ-β, β-ジフェニルの誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステルの誘導体、オキサニリドの誘導体、p-アミノ安息香酸エステルの誘導体もしくは6, 8-ジアアルキル-

4-オキシソ-5-クロマニル化合物の誘導体は、適当である。エチレン性不飽和ラジカル重合性基として、上記モノマーは有利に、アクリル、メタクリル、アリルもしくはビニル基を含有している。例えば適当なモノマーは、次のとおりである：

2-(シアノ-β, β-ジフェニルアクリロイルオキシ) エチル-1-メタクリレート

2-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリルアミドメチル-5'-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール

2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ) プロポキシベンゾフェノン

2-(α-シアノ-β, β-ジフェニルアクリロイルオキシ) エチル-2-メタクリルアミド

2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシエチルオキシベンゾフェノン

N-(4-メタクリロイルフェノール)-N'-(2-エチルフェニル) 蔞酸ジアミド

4-エチル-α-シアノ-β-フェニル桂皮酸-ビニルエステル

2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2-ベンゾトリアゾール。

【0015】硬質相重合体に対する紫外線吸収モノマーの含量は、本発明によれば、フィルム層が290～370nmの波長の入射紫外線の少なくとも98%を吸収する程度に高く選択することができる。これに必要とされる濃度は、層の厚さ及びモノマーの有効性に依存する。該濃度は、通常、硬質相の重量に対して0.1～2重量%である。

【0016】硬質相の主成分は、メチルメタクリレートの重合単位である。場合によってはコモノマーとして存在するn-アルキルアクリレートの中では、炭素原子1～4個を有するn-アルキルアクリレートが、有利である。

【0017】その他の点については、耐衝撃性プラスチックの構成及び製造に対しては、ドイツ連邦共和国特許第3842796号明細書に詳説された内容が相応して適用され、その結果、この特許明細書の内容は、本発明の開示に寄与している。靱性相重合体の製造の場合には、グラフト架橋剤又は3個もしくはそれ以上のエチレン性不飽和ラジカル重合性基を有する架橋モノマーの使用は、有利である。耐衝撃性プラスチックに対して25～75重量%の靱性相含量は、可撓性フィルムの製造に有利である。

【0018】貼合せフィルムの性質及び製造

貼合せフィルムは、0.05～1.0mm、特に0.05～0.5mmの均一な厚さを有している。その表面は、有利に光沢を有している。0.5～1.5mの幅は、有利であり、かつ殆どの場合の使用に対して十分で

ある。該フィルムは、耐衝撃性プラスチックの溶融物から公知方法で製造することができる。該フィルムは、通常、スリットダイを通して押し出され、かつロール機上で平滑化され、かつ同時に軟化温度未満に冷却される。

【0019】支持体への貼合せのために予定されたフィルムの面は、未処理のままよく、かつさらに圧力及び熱の使用下で熱により貼合せることができる。フィルム及び支持体の結合すべき表面が140～170℃、特に約150℃の温度に達した場合には、良好な結合が達成される。圧力は、2～10kPa/cm<sup>2</sup>で十分である。

【0020】より低い温度での貼合せのために、例えば0.005～0.05mmの厚さの感圧接着剤の層を施与することができ、かつ、使用されるまで、剥離可能な保護フィルムで被覆することができる。有利にこの目的のために、0℃未満の軟化温度を有する軟質ポリアクリレート分散液は施与され、かつフィルム形成されながら乾燥される。やや高められた貼合せ温度に対しては、室温で粘着性ではなくかつ保護フィルムを必要としない、例えば50～80℃の軟化温度を有する溶融接着剤層を使用することができる。顔料で着色されていてもよい常用の溶融接着剤は、ポリウレタン、ポリアミド、ニトロセルロース、エチレン-ビニルアセテート共重合体及び塩化ビニリデンの重合体もしくは共重合体を含有している。

【0021】貼合せフィルムの上面は、予定された使用目的に相応して種々の方法で改質することができる。耐引掻性被覆は、特に重要である。

【0022】耐引掻性被覆

貼合された成形体が機械的負荷にさらされている場合には、耐引掻性被覆は有利である。プラスチック表面の引掻抵抗性を改善するための多くの方法は、公知である。該方法の原理は、主として、保護すべき表面を、多重にエチレン性不飽和であるモノマーで被覆すること並びに、例えば、被覆中に溶解されている光重合開始剤への紫外線の作用によりラジカル重合によって硬化させることにある。このような方法は、例えばドイツ連邦共和国特許第2928512号明細書に記載されている。

【0023】耐引掻性層を形成するためのモノマーは、少なくとも2個でありかつまれにしか6個を超えない重合性二重結合を有している。該二重結合は、アクリロイル、メタクリロイル、ビニル、アリルもしくはメタリル基中に存在することができる。アクリルもしくはメタクリル酸と多価脂肪族アルコールのエステルは、有利である。該アルコールは、通常、炭素原子2～10個及びヒドロキシル基2～6個を有しており、このヒドロキシル基は、全てもしくは部分的にエステル化されていてもよい。

【0024】このようなモノマーの例は、エチレングリコールジアクリレート及びエチレングリコールジメタクリレート、1,2-プロピレングリコールジアクリレ-

ト及び1, 2-プロピレングリコールジメタクリレート、1, 2-もしくは1, 4-ブチレングリコールジアクリレート及び1, 2-もしくは1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート及びグリセリントリメタクリレート、ペンタエリトリットリアクリレート及びペンタエリトリットテトラアクリレート及びペンタエリトリットトリメタクリレート及びペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレート並びにジペンタエリトリットのアクリルエステルである。上記エステルの中ではアクリル酸のエステルがメタクリル酸のエステルより迅速かつ完全に重合するため、特に有利にもつばアクリルエステル又は場合によってはアクリルエステルとメタクリルエステルの混合物は使用され、この場合、前者のアクリルエステルの方が明らかに優勢であり、かつ後者のメタクリルエステルは、最大30重量%、特に15重量%以下である。140℃を超える沸点を有するモノマーは、有利である。

【0025】多官能価モノマーの中の3個もしくはそれ以上の炭素二重結合を有する多官能価モノマーによって、特に高い架橋密度及び相応する良好な耐引掻性が得られる。しかしながら、そのたいていの場合には高い粘度のため、該モノマーは、純粋な形で室温では加工することは困難である。粘度は、二官能価モノマーの含量によって低下させることができる。同じことは、単官能価モノマーの添加によって達成することができ、この場合、この単官能価モノマーは、確かに架橋に寄与しないが、しかし耐引掻性層の高められた可撓性を生じさせる。単官能価モノマーとして、例えばスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、C原子1~10個をアルキル基中に有しているかもしくは、例えばヒドロキシル基を置換基として有していてもよい置換アルキル基を有するアクリル酸及びメタクリル酸のモノアクリルエステルが挙げられる。

【0026】単官能価モノマー及び二官能価モノマーの含量は、耐引掻性被覆の有利な加工粘度及び高い可撓性のために、モノマー混合物の70重量%にまで上昇させることができ、一方では、三官能価もしくは多官能価のモノマーの含量は、高い耐引掻性のために、30重量%未満になつてはならない。意外にも、モノマー混合物は、耐引掻性を損なうことなくアクリル酸もしくはメタクリル酸30重量%までを含有することができる。液体モノマー混合物の粘度は、有利に100mPa・sを超えない(20℃で測定された)。

【0027】同時に反射防止性の性質を有する耐引掻性被覆を製造するための他の方法は、欧州特許第180129号明細書から公知である。該方法の原理は、珪素有機化合物もしくはメラミン樹脂の薄層をプラスチック表面上で硬化させることにある。最後に、耐引掻性被覆

は、酸化ガスの存在下で蒸気状のシランもしくはシロキサンとのプラズマ重合によっても生じさせることができる。

#### 【0028】 拡水被覆

本発明によるフィルムの典型的な使用形態は、屋外風化の条件下での標識の認識可能性及び読み取り可能性を持続させるために、標識を有する表面を保護することである。貼合せフィルムの紫外線保護作用によって、標識を有する表面の風化に対する長時間の保護が保証される。同時に、汚れ並びに、雨滴もしくは露滴によって認識可能性が損なわれることに対する短い期間の保護が必要とされる。このことは、交通標識、特に反射防止性の性質を有する交通標識の例にあてはまる。このような交通標識は、平滑かつ清潔な表面及び反射防止構造の高い透明性を前提とする。この要求は、フィルム表面の拡水作用によって十分に満たされる。この拡水作用によって、フィルム表面上の雨滴及び露滴が、一つにまとまった水膜へと拡がり、この水膜によって、反射防止構造への、及び該構造からの妨害されない光線の進路が保証される。同時にこの水膜によって、水滴端部の塵粒子の凝縮及びこれに伴う塵及び汚れの集合物の固化が阻止される。垂直表面に接して水膜は、連続的に流れ去り、かつこれと一緒に汚れ粒子は浮流し、その結果、表面は自ら清浄化される。

【0029】プラスチック表面のための拡水被覆は、自体公知である。ドイツ連邦共和国特許出願公開第2161645号明細書によれば、この被覆には、架橋された親水性重合体、例えば、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル及び第4級アミノアルキルエステルと、架橋剤としてのアクリルアミドもしくはメタクリルアミドのメチロールエーテルとからなる共重合体が使用される。この種の被覆は、該被覆が機械的負荷にさらされていない使用に適當である。より高い機械的安定性は、コロイド酸化珪素又は金属酸化物を用いて達成することができる。欧州特許出願公開第51405号明細書によれば、部分的に加水分解されたシリコーン及びポリビニルアルコールは、結合剤としてこのコロイド状酸化物に使用される。特開昭58-63729号公報から、プラスチック上の洗い落すことが不可能である拡水被覆を二段階で製造することは、公知である。下地被覆として、有機溶剤に溶解された水不溶性アニオン活性高分子電解質の溶液は、薄い層で塗布される。該電解質の例は、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体又はスチレンとマレイン酸の共重合体である。該下地被覆の上に、電気的に正に帯電した水性無機コロイドゾルが塗布され、このコロイドゾルは、アニオン性下地被覆との相互作用によって吸着される。この被覆は、良好な拡水作用を発揮するのであるが、しかしながら該被覆は、機械的損傷に対する高い敏感性という欠点を有して

いる。

【0030】部分的に加水分解された塩化ビニル酢酸ビニル共重合体からなる下地層と無機コロイド粒子及び高分子結合剤からなる拡水被覆層とから構成された、プラスチック用拡水被覆は、欧州特許出願公開第52427号明細書から公知である。

【0031】欧州特許第149182号明細書による拡水被覆は、有利である。該被覆は、長期間持続する安定性の高い有効性並びに特筆すべき湿式磨き抵抗性を示す。この場合には接着補助層が存在していてもよく；該層は、水に不溶性でありかつ本質的に膨潤可能ではなく、かつ有機溶剤に可溶性である、極性基を有する有機重合体物質からなる。この層の上に、酸化珪素及び／又は水溶性ではない金属酸化物又はアニオン性改質された酸化珪素もしくは金属酸化物のコロイドの大きさの粒子からなる結合剤不含層が塗布されている。有利に接着補助層は、0.01～20μmの厚さであり、かつ拡水層は、0.01～4μmの厚さである。

【0032】反射防止成形体を製造するために、拡水被覆されたフィルムは、該成形体の製造の際に直接共用することもできるし、該フィルムは、完成した反射防止成形体の上に後から貼合せすることもできる。このことは、経済的な観点からしばしば有利な方法である。反射防止成形体の構成については、数多くの特許明細書が存在する。米国特許第2407680号明細書によれば、小球を完全に包み込む平滑な透明被覆層は、露出している小球と異なり、表面が水で被覆されている場合に、反射防止作用が消失しないという利点を有している。拡水表面のこの有利な作用は、該米国特許明細書に記載されている。

【0033】下記の実施例については、ドイツ連邦共和国特許第3842796号明細書の実施例3に記載の方法により製造された、熱可塑性プラスチックからなる厚さ0.06～0.1mmの耐候保護フィルムが使用される。該フィルムは、凝固されかつ均一化された二相乳化重合体からなり、この乳化重合体のラテックス粒子は、架橋ポリブチルアクリレートからなる核重合体30重量%及びメチルメタクリレート及びブチルアクリレートを基礎とする殻重合体70重量%を含有している。核重合体は、アリルメタクリレート1重量%を架橋剤として含

有している。粒度は、不均一性 $U_{90} = 0.12$ で60nmである。上記の特許明細書の実施例と異なり、乳化重合体の殻重合体は、紫外線吸収剤としての3-ベンゾトリアゾリル-2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルベンジルメタクリルアミドの重合導入された単位3重量%を含有している。

【0034】プラスチックの加熱撓み温度ないしはガラス温度は、87～90℃である。該プラスチックの水溶性成分の含量は、0.05重量%未満である。厚さ0.06mmで、フィルムは、290～370nmの範囲内の入射紫外線の少なくとも99%を吸収する。

【0035】

【実施例】

例 1

透明無色の耐候保護フィルムを自体公知の方法で型押機を用いて、印刷された木目装飾を有する厚さ0.1～0.2mmの着色されたPVCフィルムに貼合せ、かつ同時に木目の刻印を施与した。この貼合せの直前に、結合すべきフィルム表面を熱輻射によって加熱した。カレンダーロールは、140～160℃の温度を有していた。得られた二層装飾フィルムを常温硬化接着剤で、肉厚が1～5mmであるPVC窓用異形成形材に貼合せた。

【0036】該異形成形材をキセノン灯耐候試験装置中で風化した。17500時間の照射時間後になお変化を確認することはできなかった。20000時間後に、微細な亀裂は生じたが、しかしながら気泡又は剥離は生じなかった。

【0037】例 2

透明無色の耐候保護フィルムの裏面に木目装飾を裏刷りし、かつ引き続き、均一な木材の色調で裏刷りした。このために、加熱によって接着可能となる、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体を基礎とする市販の接着活性印刷インキを使用した。

【0038】PVC異形成形材の押出の際にフィルムをダイ出口のすぐ後ろで高温の異形成形材の上に貼合せ、かつ一緒に冷却した。10000時間のキセノン灯耐候試験装置中での風化後に変化、例えば剥離又は気泡形成は確認できなかった。